

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-056963

(43)Date of publication of application : 05.03.1996

(51)Int.Cl.

A61C 8/00  
A61F 2/28  
A61L 27/00  
C23C 14/06  
C23C 14/24  
C23C 14/46

(21)Application number : 06-186930

(71)Applicant : MOTAMED EKUTESABI ALI  
TSUBOI YOICHI

(22)Date of filing : 09.08.1994

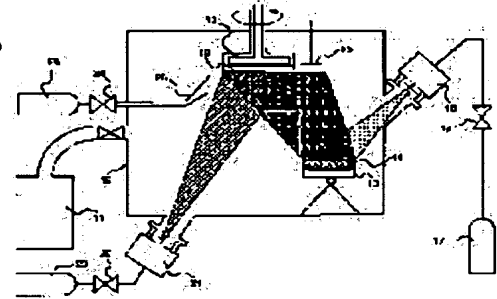
(72)Inventor : MOTAMED EKUTESABI ALI  
TSUBOI YOICHI

## (54) BIOIMPLANT PARTS, AND ITS PREPARATION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide bioimplant parts and preparation in which hydroxy appatite having superior properties in mechanical strength, chemical stability, corrosion resistance, nontoxicity, biocompatibility and adhesion, etc., or a material having a similar composition is vacuum evaporated.

**CONSTITUTION:** While spattering ion beam is irradiated under a high vacuum from an ion source 15 onto an appatite material 14, a compound containing target materials, i.e., calcium oxide and phosphorus, assisting ion beam is irradiated from an ion source 21 against a substrate 19 simultaneously with the former irradiation or alternately. While amounts of oxygen and -OH group in an atmosphere covering a surface of the substrate 19 are controlled, the appatite material 14 is vacuum evaporated on the surface to form a thin membrane.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.12.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2562283

[Date of registration] 19.09.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**Japanese Publication for Unexamined Patent  
Application No. 56963/1996 (*Tokukaihei* 08-56963)**

A. Relevance of the Above-identified Document

This document has relevance to all claims of the present application.

B. Translation of the Relevant Passages of the Document

See the attached English Abstract.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-56963

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 C 8/00	Z			
A 6 1 F 2/28				
A 6 1 L 27/00	J			
C 2 3 C 14/06	Z	8939-4K		
14/24	K	8939-4K		

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-186930

(22) 出願日 平成6年(1994)8月9日

(71) 出願人 594134958

モータメド エクテサビ アリ

Motamed Ektessabi Ali

京都府京都市左京区高野東開町1番地の23  
東大路高野第3住宅第35号棟302号

(71) 出願人 594134969

坪井 陽一

滋賀県大津市唐崎1丁目25番17-405号

(72) 発明者 モータメド エクテサビ アリ

京都府京都市左京区高野東開町1番地の23  
東大路高野第3住宅第35号棟302号

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

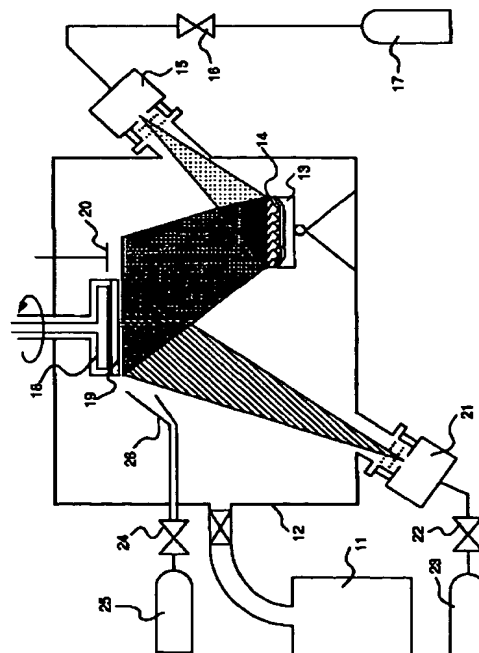
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生体用インプラント部品およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 機械的強度、化学的安定性、耐食性、非毒性、生体親和性、密着性等の点で優れた特性を有するハイドロキシアパタイト、或はこれに近い組成を有する物質を蒸着させた生体用インプラント部品およびその製造方法を提供する。

【構成】 高真空中で、ターゲット物質である酸化カルシウムおよび燐を含む化合物であるアパタイト系物質14にイオン源15からスパッタリング用イオンビームを照射する一方で、この照射と同時に、或は交互に基材19に向けてイオン源21からアシスト用イオンビームを照射し、基材19の表面を覆う雰囲気中の酸素、-OH基の量を制御しつつアパタイト系物質14を上記表面に蒸着させて薄膜を形成するようにしてある。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の表面に酸化カルシウムおよび燐を含む化合物を蒸着させて薄膜を形成するとともに、上記基材と上記薄膜との界面部に原子混合層を形成したことを特徴とする生体用インプラント部品。

【請求項2】 高真空中で、この照射と同時に、或は交互に基材に向けてアシスト用イオンビームを照射し、基材表面を覆う雰囲気中の酸素およびOH基の量を制御しつつ上記ターゲット物質である酸化カルシウムおよび燐を含む化合物を上記表面に蒸着させて薄膜を形成することを特徴とする生体用インプラント部品の製造方法。

【請求項3】 スパッタリング用イオンビームの照射を受けてスパッタリングした上記化合物を上記表面に蒸着させることを特徴とする請求項2項に記載の生体用インプラント部品の製造方法。

【請求項4】 蒸発させた上記化合物を上記表面に蒸着させることを特徴とする請求項2項に記載の生体用インプラント部品の製造方法。

【請求項5】 上記アシスト用イオンビームのエネルギーを10eVから40000eVの範囲内とし、上記基材への到達比（アシスト用イオンの個数÷上記表面に到達する化合物の分子（分子量M）の個数）を0.001×Mから1×Mの範囲内としたことを特徴とする請求項3または4に記載の生体用インプラント部品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、生体用インプラント部品の製造方法、さらに詳しくは、例えば臨床医学の分野において、人間の体内に埋め込まれる人工歯根、人工関節等として用いるための酸化カルシウムおよび燐を含む化合物を基材の表面に蒸着させた生体用インプラント部品およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、基材の表面に、蒸着により薄膜を形成する方法として、ブラズマスブレイ法が公知である。一方、近年、新材料開発が盛んに行われているなかで、新たな生体材料の開発が特に注目されている。例えば臨床医学の分野において用いられる人工歯根、人工関節等の生体用インプラント部品は、長期にわたって生体内に置かれるため、耐久性および生体との親和性等の点で極めて厳しい材料の制限を受ける。即ち、この材料は、機械的強度、化学的安定性、耐食性、非毒性、生体親和性等の多くの点で優れた特性を有することが要求される。しかしながら、これらの要求のすべてを満たす単独材料はなく、複合材料の開発に頼らざるを得ない。人工歯根、人工関節の場合においても、生体親和性、化学的安定性等の特性は、殆どが表面の材料組成によって決定されるため、表面加工、特に上記蒸着による薄膜形成の必要性が生じる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】生体用インプラント部品の場合、基材の表面に厚さ数μm或はそれ以下のオーダーの薄膜を形成することが要求される。また、生体親和性という観点からみれば、基材の表面の薄膜の材料としては、骨の主たる構成物質であるハイドロキシアパタイト（ $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ ）が望ましい。しかしながら、ハイドロキシアパタイトの粉末を高熱ブラズマ中で溶解させて、基材に噴射させて蒸着させるブラズマスブレイ法の場合、基材と蒸着された膜との温度差が大きく、膜の密着性が悪いという問題および基材の過熱の問題等が生じる。また、この方法では、μm以下の膜厚制御はできず、必要以上に大きい膜厚が生体親和性を害するという問題も考えられる。さらに、この方法により蒸着された膜の組成はハイドロキシアパタイトの組成とは大きく異なったものになってしまうという問題もある。本発明は、斯る従来の問題点に鑑みてなされたもので、機械的強度、化学的安定性、耐食性、非毒性、生体親和性、密着性等の点で優れた特性を有するハイドロキシアパタイト、或はこれに近い組成を有する物質を蒸着させた生体用インプラント部品およびその製造方法を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、第1発明は、基材の表面に酸化カルシウムおよび燐を含む化合物を蒸着させて薄膜を形成するとともに、上記基材と上記薄膜との界面部に原子混合層を形成した。

【0005】また、第2発明は、高真空中で、この照射と同時に、或は交互に基材に向けてアシスト用イオンビームを照射し、基材表面を覆う雰囲気中の酸素およびOH基の量を制御しつつ上記ターゲット物質である酸化カルシウムおよび燐を含む化合物を上記表面に蒸着させて薄膜を形成するようにした。

【0006】さらに、第3発明は、スパッタリング用イオンビームの照射を受けてスパッタリングした上記化合物を上記表面に蒸着させるようにした。

【0007】さらに、第4発明は、蒸発させた上記化合物を上記表面に蒸着させるようにした。

【0008】さらに、第5発明は、上記アシスト用イオンビームのエネルギーを10eVから40000eVの範囲内とし、上記基材への到達比（アシスト用イオンの個数÷上記表面に到達する化合物の分子（分子量M）の個数）を0.001×Mから1×Mの範囲内とした。

【0009】

【作用】上記第1発明のように構成することにより、基材と薄膜との密着性および薄膜の緻密性がよくなるとともに、インプラント部品の表面の組成が骨の組成と同一かこれに近いものとなることによって生体適合性がよくなる。また、第2～第5発明のように構成することにより、表面の組成が骨の組成と同一かこれに近いインプラ

ント部品の製造ができるようになる。

【0010】

【実施例】次に、本発明の一実施例を図面にしたがって説明する。図1は、第1発明に係る生体用インプラント部品を示し、基材1の表面を薄膜2で覆って形成されている。この薄膜2は、上記表面に酸化カルシウムおよび燐を含む化合物 ( $\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y(\text{OH})_z$ ) を蒸着させて形成されており、その厚さ数 $\mu\text{m}$ 或はそれ以下オーダーである。なお、本実施例は、例えば人口歯根として用いられるものを示したが、このようにねじ形状の他、筒形状のものでもよく、その形状は何等限定されないことは言うまでもない。したがって、第1発明に係る生体用インプラント部品が、人口関節として用いられる場合は、このインプラント部品は元の関節の形状に形成される。ここで、基材1の材料としては、特に限定するものではないが、チタン、ステンレス、各種合金、セラミックス、高分子材料等が使用できる。また、上述したハイドロキシアパタイト ( $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ ) は上記化合物の内の一物質であり、薄膜2は、骨の組成と同一か、これに近い組成を有するものとなっており、生体適合性の点で優れている。さらに付言すれば、この薄膜2は、この生体適合性を考慮し、インプラントの目的(例：人工歯根、人工関節等)に応じて、最適な組成を有するものとなるように調整され、形成される。なお、以下、この化合物をアパタイト系物質という。さらに、後述するように、基材1と薄膜2との界面部には原子混合層が形成され、基材1に対する薄膜2の密着性および薄膜2の緻密性は良好なものとなっている。

【0011】次に、第2、第3、第5発明に係る生体用インプラント部品の製造方法が適用される装置の概略を図2に示す。この装置は、イオンビームアシストスパッタ蒸着法を採用したもので、真空ポンプ11により真空引きされ、高真空状態に保たれたチャンバー12を備えている。なお、真空ポンプ11は必ずしも1台に限るものでなく、複数台であってもよい(例：低真空用、高真空用)。このチャンバー12内には、ターゲット支持台13が配置されており、その上にターゲット物質であるアパタイト系物質14が置かれている。このアパタイト系物質14には、イオン源15からスパッタリング用イオンビームが照射されるようになっている。本実施例では、イオン源15には、開閉弁16を介してアルゴンガス供給源17が接続しており、アパタイト系物質14にアルゴンのイオンビームを照射してアパタイト系物質をスパッタさせるようにしてある。

【0012】このスパッタリング用イオンビームのエネルギーは0.4~6.0keVの範囲内が好ましく、照射角度は、アパタイト系物質14の表面の法線に対する角度が45°となるようにするのが好ましいが、本発明はこれらの数値に限定するものではない。また、このスパッタリング用のガスは、不活性ガスであることが好まし

いが、これに限定するものではなく、スパッタさせ得る程度の重量を有し、イオン化が容易で、スパッタさせられたアパタイト系物質中に不純物を混入させないものである。一方、チャンバー12の上部には、温度調節可能で、かつ回転可能な基材支持部18が設けられており、この基材支持部18に、例えばチタン、ステンレス、セラミックス、或は高分子物質を、使用目的(例：人口歯根、人口関節)に適した形状に形成された基材19が支持されている。基材支持部18の側方には、蒸着率を監視するためのモニター装置20が配置されている。

【0013】また、基材19には、スパッタリング用イオンビームの照射と同時に、或はこの照射と交互にアシスト用イオンビームを照射するイオン源21が設けられている。本実施例では、このイオン源21は開閉弁22を介して酸素ガス供給源23が接続されており、基材19に向けて酸素のイオンビームを照射するようになっている。このイオンビームのエネルギーは10~40000eVの範囲内とするのが好ましい。また、基材19への到達比(イオン源21から放出されるイオンの個数÷スパッタリングさせられるアパタイト系物質の分子(分子量M)の個数)を0.001×M~1×Mの範囲内とするのが好ましい。このアシスト用ビームのイオン種としては、酸素の様な活性イオン種が好ましいが、これに限定するものでなく、後述するイオンビームミキシングを促進するものであれば不活性イオン種も含まれる。さらに、本実施例では、開閉弁24を介して酸素ガス供給源25に接続され、基材19に向けて酸素ガスを供給する酸素ガス供給部26が設けられている。好ましくは、蒸着面でのチャージアップを阻止する手段を設けるのがよく、この手段自体は公知のものである。

【0014】そして、斯る構成により、基材19の表面を覆う雰囲気中の酸素、-OH基の量が酸素ガス供給部26、イオン源21により調節されつつ、上記表面にアパタイト系物質が蒸着されていき、厚さ数 $\mu\text{m}$ 或はそれ以下の薄膜が形成される。この蒸着は、上記チャージアップを阻止することにより促進される。この薄膜形成に際して、基材19と薄膜との界面部で、アシスト用イオンビームの照射による原子混合、即ちイオンビームミキシングが行われ、上記界面部に原子混合層が形成される。このイオンビームによる前処理が行われることにより、基材19と薄膜との密着性が極めて良好となり、これと同時に薄膜の緻密化が促進され、生体適合性に優れたインプラント部品が得られる。また、上記雰囲気中の酸素、-OH基の量を調整しつつ、アシスト用のイオンビームの同時照射、或は交互照射が行われることにより、アパタイト系物質の化学量論的な組成比(上記x:y:z,  $\alpha$ )の制御が行われ、生体に適合した組成のものが形成される。

【0015】図3は、図2に示す装置において原子混合層が形成される状態を単純化して示したもので、図2に

示す部分と共通する部分には同一番号を付してある。図3においてAの部分が基材19を、Bが原子混合層からなる界面部を、Cが薄膜が形成される部分を示している。図4は、スパッタリング用イオンビームのエネルギーを3000 eVとし、アシスト用のイオンビーム電流I ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )を変えて基材への到達比を0から0.0065×Mまで種々変化させて形成した薄膜について、スクラッチテスト法を採用して、薄膜を剥離させるのに要する力F (gf)を実測した結果を示したものである。なお、図4において○印は基材がSiの場合、●印は基材がTiの場合を示している。いずれの場合も、イオンビーム電流Iが5  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ のときに、密着性が最も良好となり、金属と異なった材料にも本発明が適用できることを示している。また、均一性が極めて良好な薄膜が形成された。

【0016】さらに、上記雰囲気中の酸素、-OH基の量を調整、スパッタリング用イオンビームの照射角度の調整等、加工諸条件を変えて、到達比が0.001×M～1×Mの範囲内で、イオンビームミキシングを行わせつつ、蒸着された膜の表面におけるアシスト用イオンビームの作用に基づくスパッタリングによる膜厚減少を抑制して膜厚を増大させることにより、数nmから数 $\mu\text{m}$ までの膜厚調節ができる。このようにして形成されたアパタイト系物質の薄膜で覆われたインプラント部品は、耐食性において極めて優れている。さらに、アシスト用のイオンビームの電流およびエネルギー、酸素ガス供給部26からの酸素ガス量を変えることにより、薄膜中の超微細空洞の密度、寸法を変えることができ、この密度、寸法を適宜調整することにより、ポーラス状のものから高緻密のものまで、適宜表面の粗さを調節でき、生体親和性を向上させることができる。

【0017】図5は、第2、第4、第5発明に係る生体用インプラント部品の製造方法が適用される装置を示し、図2に示す装置と互いに共通する部分には、同一番号を付して説明を省略する。この装置は、いわゆるイオンビームアシスト蒸着法を適用したもので、ターゲット物質支持台31上に支持されたアパタイト系物質14に対して電子銃32から電子ビームを照射させて、アパタイト系物質14を蒸発させ、上記装置の場合と同様にして基材19上にアパタイト系物質を蒸着させ、インプラント部品を形成するようにしたものである。

【0018】図2に示す装置において、スパッタリング用イオンビームの電流、エネルギーの調整をしていたのに代えて、この図5に示す装置では電子銃32からの電子ビームの電流、エネルギーを調整する以外は、上記同様に酸素ガス供給部26、イオン源21により酸素、-OH基の量を調節しつつ基材19上への蒸着が行われる。そして、この装置により上記同様のインプラント部品が形成される。なお、アパタイト系物質14を蒸発させる手段は、電子銃32に限定されるものでなく、アパタイト

系物質14を加熱して蒸発させ得るものならばよい。

【0019】

【発明の効果】以上の説明より明らかなように、第1発明によれば、基材の表面に酸化カルシウムおよび燐を含む化合物を蒸着させて薄膜を形成するとともに、上記基材と上記薄膜との界面部に原子混合層を形成してある。このため、この第1発明に係る生体用インプラント部品は、機械的強度、化学的安定性、耐食性、非毒性、生体親和性、薄膜の微小膜厚、密着性、緻密性等の多くの点で優れた特性を備えさせという効果を奏する。

【0020】また、第2発明によれば、高真空中で、この照射と同時に、或は交互に基材に向けてアシスト用イオンビームを照射し、基材表面を覆う雰囲気中の酸素および-OH基の量を制御しつつ上記ターゲット物質である酸化カルシウムおよび燐を含む化合物を上記表面に蒸着させて薄膜を形成するようにしてある。

【0021】さらに、第3発明によれば、スパッタリング用イオンビームの照射を受けてスパッタリングした上記化合物を上記表面に蒸着させるようにしてある。

【0022】さらに、第4発明によれば、蒸発させた上記化合物を上記表面に蒸着させるようにしてある。

【0023】さらに、第5発明によれば、上記アシスト用イオンビームのエネルギーを10 eVから40000 eVの範囲内とし、上記基材への到達比(アシスト用イオンの個数÷上記表面に到達する化合物の分子(分子量M)の個数)を0.001×Mから1×Mの範囲内としてある。

【0024】このため、数nmから数 $\mu\text{m}$ までの薄膜の膜厚を調節して、密着性、緻密性が良好な薄膜形成が可能となり、機械的強度、化学的安定性、耐食性、非毒性、生体親和性等の多くの点で優れた特性を備えた生体用インプラント部品の製造が可能になるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 第1発明に係る生体用インプラント部品の一例を示す断面図である。

【図2】 第2、第3、第5発明に係る製造方法が適用され、第1発明に係る生体用インプラント部品を製造するイオンビームアシストスパッタリング蒸着法を採用した装置の概略を示す図である。

【図3】 図2に示す装置において原子混合層が形成される状態を単純化して示した図である。

【図4】 アシスト用イオンビーム電流と薄膜を剥離させるのに要する力との関係を示す図である。

【図5】 第2、第4、第5発明に係る製造方法が適用され、第1発明に係るイオンビームアシスト蒸着法を採用した生体用インプラント部品を製造する装置の概略を示す図である。

【符号の説明】

1 基材

2 薄膜



11 真空ポンプ  
14 アバタイト系物質  
17 アルゴンガス供給源

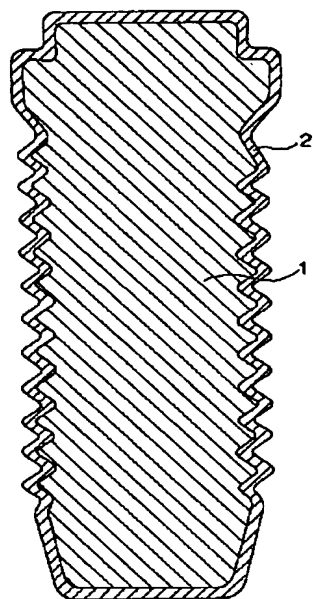
12 チャンバー  
15 イオン源  
19 基材  
\* 21 イオン源  
ガス供給源  
\* 26 酸素ガス供給部

8

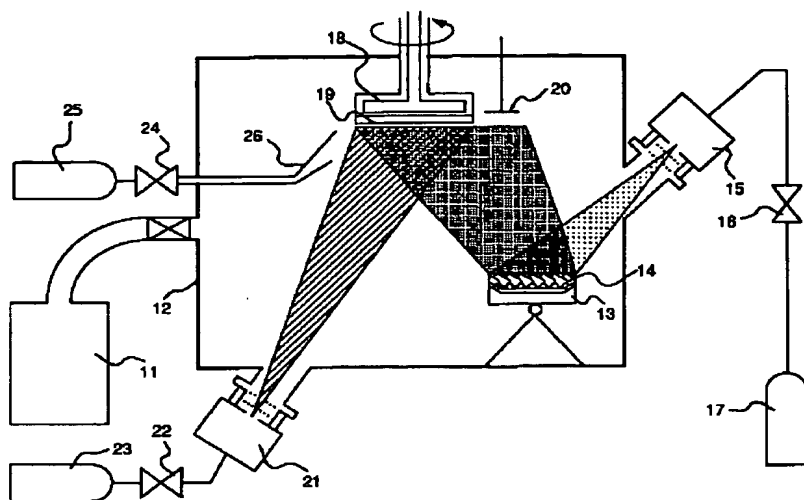
23, 25 酸素

32 電子銃

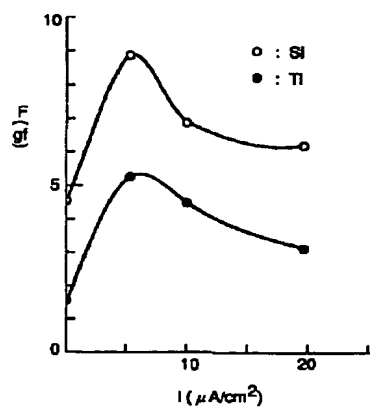
【図1】



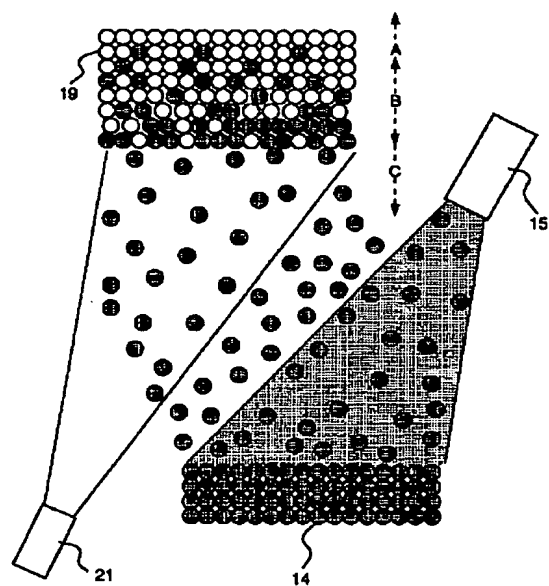
【図2】



【図4】



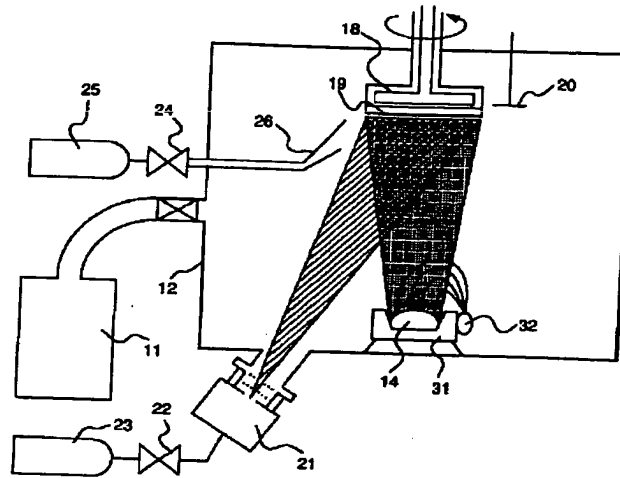
【図3】



(6)

特開平8-56963

【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 2 3 C 14/46

識別記号 庁内整理番号  
B 8939-4K

F I

技術表示箇所

(72)発明者 坪井 陽一  
滋賀県大津市唐崎 1 丁目25番17-405号